

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—73075

⑤ Int. Cl.³
C 10 B 57/04識別記号
1 0 1庁内整理番号
8018—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月7日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 部分脱硫コークスの処理方法

⑯ 特 願 昭56—130045

⑰ 出 願 昭56(1981)8月19日

優先権主張 ⑱ 1980年8月21日 ⑲ スイス(C
H) ⑳ 6316/80—7㉑ 発 明 者 クルト・ブランデンベルガー
スイス国ツエーハー8212ノイハ
ウゼン・アム・ラインフォール
・ノイザッツシュトラッセ5㉒ 発 明 者 アルフレッド・ファイヒティン
ガースイス国ツエーハー5643ジンス
・フロイデンベルグシュトラ
ッセ73㉓ 発 明 者 ヴエルナー・カール・フィツシ
ヤースイス国ツエーハー3961ベンテ
ーネ・ソリチュード(番地な
し)㉔ 出 願 人 スイス・アルミニウム・リミテ
ッド

スイス国シツピス(番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

部分脱硫コークスの処理方法

2. [特許請求の範囲]

1. 電極の製造用、特にアルミニウムの溶融塩
電解用陽極用部分脱硫コークス特に石油コークス
を製造する方法において、いおう含量が2重量%
以下で、粒子強度が十分でない部分脱硫コークス
に1300～1600℃の温度範囲で少なくとも30分
以上後処理して十分な粒子強度をもたせることを
特徴とする部分脱硫コークスの処理方法。

2. 後処理の期間が部分脱硫の方法から独立し
ている特許請求の範囲第1項記載の処理方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は電極特にアルミニウムの製造のための
ホール・エルー式溶融塩電解法用の陽極に使用で
きる部分脱硫コークス特に石油コークスの強度特
性を改良する方法に関する。本発明によるこの方
法は部分的に脱硫された焼成コークスに対して高
温度に少なくとも30分間の後処理し、結果とし

てコークスの強度が増加することを含む。

アルミニウム工業において炭素基材料がアルミ
ニウムの製造用特に、多量のいおうを含んでいる
焼成コークス残留物又は生コークスから作られる
陽極に使用される。約3重量%のいおうを含む生
コークスは数年前まではアルミニウム工業でめづ
たに使用されなかつたのに、このようなコークス
はコスト及び/又は良質のコークス不足による理
由で今や広く使用される。

アルミニウム製錬所向け陽極製造用のコークス
は一しばしば環境法のためばかりでなく電解の方
法に關係する原価要因でいおう分が約2%以下
でなければならない。

いおう分の高いコークスがいおう含有量に関し
て必要な条件特に環境に関する条件を満足するよ
うにいおう分の高いコークスを脱硫する方法を開
発する努力がなされてきた。ほとんどの国の環境
法では大気中のいおう分1.8重量%に相当する量
のSO₂放出を認めている。開発の第1段階におい
て単一工程の方法が提案されたが、それは生コー

クスを1500℃までの温度及びそれ以上に直接加熱していおう分を要求レベルに下げるものであった。

しかしながらコークスがもしアルミニウム環元電解槽用の陽極につくられるときは別の重要な要求を満足する必要がある。例えば密度及び物理的強度は出来るだけ高くなければならない；一方CO₂及び空気に対する反応性は十分に低いままでなければならぬ。結晶化度、電気伝導度及び純度も又重要である。

したがって単にいおう分の低減をめざした方法で製造されたいろいろな焼成コークスがこれらの要求を満足できなかったのは驚くに当らない。

以下に示すのは、方法が大部分2工程からなる種類のもので、即ち第一の工程では一しばしば1000℃以下の温度範囲において一処置は微々たる脱硫しかもたらさなかつた、そして第2の工程ではコークスの仕上げ焼成がいおう分における要求された低下を作り出し同時にしかしながら上述の特性に関して要求のいくらかの部分を実現し、

結果としてコークスの特性を陽極製造に適するものにする。

したがって、例えば、独国特許出願公告2903884によれば揮発成分の約70%が第1工程で490℃から略850℃の温度範囲で除去され、第2工程でコークスの見掛け密度を実質的に変えることなく大部分のいおう分を除去するように焼成が少なくとも1500℃の温度で行なわれる。この方法はまず第一にコークスの見掛け密度だけに向けられ、そしてコークスの本質的な重要な特性である物理的強度を無視している。生コークスを脱硫するための2工程の方法についてこの手順は例えば品質において装入材料毎にひどくばらつく結果を非常にともなうことは一般に云える。この他の不利益は最終製品の価格が単一工程の方法の価格に比較して非常に高いことである。

本発明の目的は焼成コークス特に単一工程の方法によるコークスの不十分な特性を、できたコークスがアルミニウム工業の要求をかなえるような後処理による方法によつて変えることである。

この目的は、いおう分が2重量%以下であり粒子強度が十分でない部分脱硫コークスが少なくとも約30分間1300~1600℃の温度範囲で後処理加熱を施されて十分な強度になる本発明の方法で達成される。

意外にも、本発明による後処理すなわち脱硫に対し実際の範囲をこえた加熱の結果、物理的強度の改良がほとんど変らない密度と一緒に達成される。この改良は一般に不十分な焼成コークスを用いてアルミニウム工業用陽極をつくるのを可能にする。

本発明に従つた方法を遂行すると、いおう分に関して法律上の要求を満足するが機械的特性が不十分なため陽極の製造に適さないコークスを少なくとも約30分間所定の温度で処理することによつてコークスの強度特性を十分な程度に上げられることが判明した。その温度は脱硫が行われる温度より低くてもよいがしかし好ましくは脱硫温度と同じか又はそれよりも高い方がよい。

焼成コークスはその素性によつて、異つた処理

を必要とし、最も好適なパラメーターは実験によつて決めねばならないから、後処理のための温度及び処理の期間の正確な詳細を与えるのは一般に可能ではない。温度が非常に高いのでコークスの黒鉛化が大なり小なり起つて著しい構造変化をもたらすような温度は不必要で問題外である、即ち約1600℃をこえる温度は、本発明の方法によれば、用いられるべきでない。非常に高い温度も又問題外である、なぜならば根本的に簡単に経済的な本発明の方法をより高価にし、したがって本発明の目的を達成するのに非生産的であるからである。

コークスの物理的強度は粒子の強度によつて決まる。これは機械的負荷をうけた後特定の網目の大きさの篩の上に残留物として残る粒状物質のコークス量として重量パーセントで表わされる。

粒子強度は西独ミュールハイムのジーブテック社製パイブラートム・ボールグラインダー、即ち直径9~10mmの鋼球1000個と粒子サイズ8~4mmの焼成コークス100±0.1%を装入

した容量0.2ℓの鋼製コンテナを用いて決定された。試験に当つてボールグラインダーは3.5分±2秒運転された。試験用サンプルは均質にした破砕されていない焼成コークス1500gを採取し、10分間篩分しそれから120℃±2℃で重量変化が起らなくなるまで乾燥して調製された。四分法にかけて、サンプルはその1分面から採取された。

破砕後鋼製コンテナの内容物は下に4mm目の篩をもつた8mm目の篩に移され破砕コークスは手で篩分けられた。4mm目の篩の上に残つたコークスは計量されもとの量100gの百分率としてあらわされた。これが定義による粒子強度である。

コークスのいおう分が十分に低い場合上記の要領で測定された粒子強度は陽極製造用に使用されるコークスに対する決定的な基準である。粒子強度が70%以上の脱硫されたコークスは陽極製造に適する。一方低い粒子強度値でつくられた脱硫コークスは陽極に不十分な曲げ強度をもたらす。脱硫されたコークスという用語は、これに関連し

て、いおう分が約2%以下のコークスすなわちいおう分については陽極製造には問題のないコークスと理解される。以上のようにこの用語はほとんど常に単一工程の脱硫方法によつて作られた焼成コークスを意味する。

本発明は以下の試験結果の助けによつてさらに詳しくあらわされる；

いおう分がすべて3%をこえる3種類の生コークスK1, K2及びK3に処理時間と温度が変化し上述の単一工程の種類の処理と同等と考えられる熟処理を行つた。それぞれの場合にコークスのいおう分と強度を決定した。

結果を以下の表に示す；

石 油 コークス	温 度 ℃	時 間 分	S 分 重量 %	粒子強度 %
K 1	1100	120	3.05	52
	1350	120	3.01	78
	1450	120	1.72	67
	1570	90	0.47	77
K 2	1100	120	3.07	47
	1350	120	2.32	76
	1600	120	<0.1	58
	1600	240	<0.1	81
K 3	1100	120	4.39	88
	1250	120	1.42	69
	1350	50	0.23	85

結果は、例えばコークスK1は上述の条件と比較して1100℃で処理後の粒子強度は低過ぎるが1350℃で焼成したものは十分であることを示す。1450℃で焼成するといおう分は受け入れられる。しかしながらこのコークスは粒子強度が70%より下であるから陽極製造には適さない。本発明に従つた処理をうけたものだけが即ち1570

℃で90分処理したものの粒子強度は70%以上でこのようにして作つたコークスは陽極製造に適する。いおう分が同時に0.47重量%に低下していることは本発明にとつて重要でなくそして本質的でもない。

コークスを2重量%以下に脱硫する際の粒子強度の低下は典型的であり多分いおうの除去によつて起つた微細な空隙率及び構造上の変化のためである；これら側面効果はほとんどコークスの見掛け密度に影響を与えない。コークスの見掛け密度の測定はしたがつて上述の使用に対する焼成した脱硫石油コークスの品質判定の方法として不十分であり好適ではない。

コークスK2は、後処理が温度と時間の両方に関してコークスの種類及び放出するいおうの量によつてひどいばらつきを受けることを示す。コークスK2は1600℃で処理された後ほとんどいおうを含まないけれども、本発明の方法に従つて同じ温度で240分間処理されたコークスのみが、陽極製造に適する品質になりそして何等著しい

おうの減損がない。この特殊な場合において本発明による方法は強度が到達した後最高温度での焼もどしとして述べられてよい。しかしながら、それはコークスが受ける本質的であるがしかし時間と温度を微妙に組合せた最高温度ではない。

コークスK3は十分な量のいおうを1250℃で放出するコークスであり、この点で、この温度は非常に低い温度と考えることができる。この温度ではわずかに不十分である強度を上げる後処理として1350℃で50分間の処理が十分であるとわかる。

本発明による方法を用いる陽極製造のための操作の考えられる態様は以下の如くである；
いおう分が受け入れられる例えば1.8重量%以下の入荷する焼成コークスは粒子強度を試験される。もし70%以上ならばコークスはそれ以上の加工を省くことができる。もし粒子強度が70%以下であると、そのコークスは本発明による処理をうける、処理によつて各コークスは異つた挙動をするのは実験から分つているので各コークスに用い

られる時間と温度は予備実験において決定されねばならない。本発明による後処理の結果としていおう分において一層の低下が現われてもよい、しかしこれは本発明によつて要求される条件ではない。

特許出願人 スイス・アルミニウム・リミテッド

代理人 弁理士 湯 淺 恭 三
(外2名)